Zur Kenntnis des Methylendibenzamids und seiner Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Thiesing

aus Bonn.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1894.

Augsburg.

Druck der F. C. Kremerschen Buchdruckerei (A. Manz)

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0222

Zur Kenntnis des Methylendibenzamids und seiner Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Thiesing

aus Bonn.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1894.

Augsburg.
Druck der F. C. Kremerschen Buchdruckerei (A. Manz)
1894.

H. Schwarz[1]) stellte im Jahre 1850 ein Oxydationsprodukt der Hippursäure dar, welches er wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit Hipparaffin nannte. Er erhielt es beim Erhitzen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Salpeter- oder Schwefelsäure und gab ihm die Formel C_{16} H_8 NO_2 (C = 6, O = 8) zugleich mit der Reserve, dass sie nur der empirische Ausdruck der Analysen sei, während ihre Bestätigung aus Verbindungen und Zersetzungsprodukten des Körpers noch nicht habe gefunden werden können. J. Maier[2]), welcher nach ihm das Hipparaffin untersuchte, änderte diese Formel in C_8 H_7 NO und bemerkte gleichzeitig, dass neben dem Hipparaffin ein zweites krystallisierbares Produkt entstand, das Hipparin von der Zusammensetzung C_8 H_9 NO_2.

Nach einer eingehenden Untersuchung[3]) jedoch bewies der Entdecker, dass Maiers Hipparin Hippursäureaethylaether ist, und hielt entschieden seine Formel aufrecht, verdoppelte sie aber und versuchte nachzuweisen, dass Hipparaffin Aethylendibenzimid und folgendermassen konstituiert sei:

$$C_2H_4 \begin{cases} C_7H_6 \,.\, NO \\ C_7H_6 \,.\, NO \end{cases}$$

Nachdem er nämlich Hipparaffin durch Erhitzen mit Wasser auf 170—180° in Benzamid und einen wie Aldehyd reagierenden Körper zerlegt hatte, erhielt er aus Acetaldehyd und Benzamid mit wasserfreier Phosphorsäure einen dem Hipparaffin sehr ähnlichen Körper von derselben prozentischen Zusammensetzung, welcher jedoch im Verhalten gegen konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure, sowie im Schmelzpunkte Abweichungen zeigte, so dass vorläufig noch das „analytische", d. h. das aus Hippursäure dargestellte, und

[1]) Ann. Chem. 75, 201.
[2]) Ann. Chem 127, 161.
[3]) Wien. Acad. Ber. 77 (2. Abtlg.) 762.

das „synthetische“ Hipparaffin unterschieden werden musste. Jedenfalls glaubte sich Schwarz darüber klar zu sein, dass der Zersetzungsprozess folgender sei:

$$2\ C_6H_5\ .\ CO\ .\ NH\ .\ CH_2\ .\ COOH + O$$
$$= C_2H_4\ (NH\ .\ CO\ .\ C_6H_5)_2 + 2\ CO_2 + H_2O.$$

Der hierbei gedachte, bis dahin noch nie konstatierte Fall, „dass der durch Metall ersetzbare Wasserstoff der Hippursäure den Angriffspunkt für den Sauerstoff des Hyperoxydes bilden sollte“, veranlasste nun im Jahre 1883 K. Kraut und York Schwartz[1]), das Hipparaffin zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung zu machen. Sie verglichen zu diesem Zwecke Hipparaffin, Aethylendibenzamid und Aethylidendibenzamid und fanden bedeutende Unterschiede sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen, als auch im Verhalten der drei Körper gegen Wasser und verdünnte Schwefelsäure. Dabei wiesen sie gleichzeitig nach, dass das von Schwarz für Acetaldehyd gehaltene Zersetzungsprodukt Formaldehyd ist. Die angestellten Versuche mussten vielmehr darauf hindeuten, dass Hipparaffin mit Methylendibenzamid identisch sei, und eine Vergleichung dieser beiden Körper mit einander in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Zusammensetzung bewies die Richtigkeit dieser Annahme. Zweifellos ist Hipparaffin Methylendibenzamid und entsteht aus Hippursäure auf diese Weise:

$$2\ C_6H_5\ .\ CO\ .\ NH\ .\ CH_2\ .\ COOH + 4\ O$$
$$= CH_2\ (NH\ .\ CO\ .\ C_6H_5)_2 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O.$$

Alle diese Untersuchungen hatten nur den Zweck gehabt, die Konstitution des Methylendibenzamids zu erforschen, bezw. jeden Zweifel hierüber zu beseitigen. Einige charakteristische Eigenschaften des Körpers wurden nur nebenbei beobachtet. Es erschien also trotz der eben besprochenen Untersuchungen und trotzdem Schwarz in beiden Arbeiten die Schwierigkeit betont hatte, mit welcher das Methylendibenzamid von chemischen Agentien angegriffen

[1]) Ann. Chem. 223, 40.

würde, als lohnende Aufgabe, dasselbe auf alle seine Eigenschaften zu prüfen, zumal über etwaige Zersetzungs-, Additions- oder Substitutionsprodukte nur sehr wenig bekannt war.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich mich daher mit dem Methylendibenzamid eingehender beschäftigt. Mein Plan war dabei, zunächst Umsetzungen und Abkömmlinge des Methylendibenzamids zu untersuchen. Dann wollte ich, von der Auffassung ausgehend, dass dasselbe ein Benzolderivat des theoretischen Methylendiamins ist, den Versuch machen, diese Base aus demselben zu isolieren. Schliesslich sollten Homologe des Methylendibenzamids aus den Tolunitrilen und Naphtonitrilen dargestellt und näherer Prüfung unterzogen werden.

Verfahren zur Darstellung des Methylendibenzamids.

Ausser der Darstellungsweise aus Hippursäure war nur noch diejenige von Hepp und Spiess[1]) bekannt, welche auch Kraut und Schwartz bei ihren oben erwähnten Versuchen mit einigen Modifikationen anwandten. 2 Molekeln Benzonitril wurden mit ca. dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, das Gemisch mit conc. Schwefelsäure behandelt und 1 Molekel Methylal unter stetem Schütteln eingetragen. Die sofort unter Wärmeentwicklung eintretende Reaktion wurde durch zeitweises Abkühlen gemässigt. Nach einiger Zeit wurde das Produkt in Wasser gegossen, das Chloroform abdestilliert, das abgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak gewaschen und schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisiert.

Ich stellte das Methylendibenzamid nach einem modifizierten Verfahren dar aus festem Paraformaldehyd, Benzonitril und Schwefelsäure. 1 Molekel Paraformaldehyd (von Merklin & Lösekann bezogen) wurde in der genügenden Menge heissen Eisessigs gelöst und dieser Lösung 2 Molekeln Benzonitril zugefügt. In die noch heisse Flüssigkeit wurde die entsprechende Menge englischer Schwefelsäure in kleinen Portionen unter beständig m Schütteln eingetragen, wobei lebhafte Reaktion eintrat. Nach längerem Stehen wurde das

[1]) Ber. 9. 1427.

Methylendibenzamid mit Wasser ausgefällt und nach dem Absaugen und Abpressen aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug fast 80 Prozent der theoretischen.

Diese Methode dürfte vor den anderen den Vorzug der Einfachheit und Ergiebigkeit haben; letztere ist im allgemeinen um so grösser, je kleiner die angewandten Mengen der Componenten sind. Dies trifft für alle nach dieser Methode dargestellten, unten näher beschriebenen Körper zu. Der Wassergehalt der Schwefelsäure muss selbstverständlich genau bekannt und danach die Menge der anzuwendenden Säure berechnet sein; denn durch einen Ueberschuss von Säure wird das Endprodukt weiter zersetzt.

Umsetzungen des Methylendibenzamids.

In der Erwartung, dass die beiden Amid-Wasserstoffatome des Methylendibenzamids durch Säure- oder Alkohol-Radikale ersetzbar seien, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Einige Gramm der Substanz wurden mit *Essigsäureanhydrid* in der Luftkanone kurze Zeit auf 180° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Anhydrid auf dem Wasserbade verdampft, wobei sich feine Krystalle abschieden, welche sich durch den charakteristischen Geruch und den Schmelzpunkt 120° als Benzoësäure erwiesen. Zugleich hatte sich ein Oel in sehr geringer Menge gebildet, welches aus ätherischer Lösung sternförmige Nädelchen absetzte, aber in so geringer Menge, dass dieselben nicht weiter untersucht werden konnten. Es scheint demnach durch Essigsäureanhydrid die Substanz in Benzoësäure und eine flüchtige Base zersetzt zu werden, ohne ein Acetylderivat zu bilden.

Ebenso erfolglos erwies sich der Versuch, ein Aethylderivat zu erhalten. Mit *alkoholischer Kalilauge* (2—3 g Kaliumhydrat auf 15—17 g Alkohol) und der dreifachen Menge *Jodaethyl* versetztes Methylendibenzamid wurde in der Kanone auf 200° erhitzt. Die Lösung wurde auf Zusatz von wenig Wasser dunkelblau, während viel Wasser sie wieder entfärbte und gleichzeitig das unveränderte Methylendibenzamid ausfällte. Deshalb wurde ein zweiter Versuch, Aethyl in

letzteres einzuführen, in anderer Weise gemacht, um eine energischere Wirkung zu erzielen.

5 g Methylendibenzamid (1 Molekel) wurden in der berechneten Menge *alkoholischen Natriumaethylats* (2 Molekeln) und überschüssigem *Jodaethyl* gelöst und destilliert. Dabei gab sich durch den Geruch deutlich Ammoniak zu erkennen, dessen Bildung sich wahrscheinlich darauf zurückführen lässt, dass Methylendiamin abgespalten und weiter zersetzt wurde (s. w. u.). Die im Fraktionskölbchen zurückgebliebene Masse wurde z. T. von Wasser aufgenommen. Die Lösung enthielt benzoësaures Natrium, und der in Wasser unlösliche Rückstand erwies sich als unverändert gebliebenes Methylendibenzamid.

Auch die Versuche, das Methylendibenzamid zu nitrieren, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. — In eine Lösung der Substanz in Eisessig wurde *salpetrige Säure* geleitet, bis sie tief dunkelgrün war. Durch Zusatz von Wasser entstand ein weisser Niederschlag, der sich bei anhaltendem Kochen z. T. wieder löste und zu einem geringen Teil verharzte. Die nähere Untersuchung dieses Niederschlages liess ihn als unverändertes Ausgangsmaterial erkennen.

Nachdem diese Versuche zu positiven Resultaten nicht geführt hatten, glaubte ich ein solches erhalten zu können, wenn ich auf das Methylendibenzamid *Phosphorpentachlorid* einwirken liesse. — 1 Molekel des ersteren und 2 Molekeln Phosphorchlorid wurden in einem Fraktionierkölbchen erwärmt. Schon nach gelindem Erwärmen trat heftige Reaktion ein, und Salzsäure entwich. Dann wurde stärker erhitzt und dadurch das gebildete Phosphoroxychlorid übergetrieben. Hierbei machte sich Benzonitril durch seinen Geruch stark bemerkbar und wurde auch beim Zersetzen des Destillates durch Wasser als Oel erhalten, welches mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelte; aus der angesäuerten Lösung fiel Benzoësäure aus. Die im Kölbchen zurückgebliebene Masse war unzersetztes Ausgangsprodukt. Es ist also wohl anzunehmen, dass durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Methylendibenzamid eine Verbindung entsteht, welche bei

höherer Temperatur zerfällt und durch Zusatz von Wasser völlig zersetzt wird; sonst würde sich das Auftreten von Benzonitril schwer erklären lassen.

Bei dem obenerwähnten Versuche der Einwirkung von Natriumaethylat auf Methylendibenzamid hatte sich eine flüchtige Verbindung von so spezifisch basischem Geruche bemerkbar gemacht, dass es nahe lag, in ihr das bisher noch nicht isolierte Methylendiamin

$$CH_2 \begin{< NH_2 \\ NH_2}$$

oder ein Diaethylderivat desselben zu vermuten. Diese Annahme fand eine Stütze in der Auffassung, dass Methylendibenzamid ein Methylendiamin sei, in welchem zwei Amidwasserstoffe durch je eine Benzoylgruppe ersetzt sind, und dass deshalb durch Rückwärtssubstitution aus dem Methylendibenzamid Methylendiamin entstehen sollte. — Der Versuch wurde mit einigen Modifikationen wiederholt.

In einer Retorte wurde in frisch bereiteter, *alkoholischer* Lösung von *Natriumaethylat* soviel Methylendibenzamid gelöst, dass auf 1 Molekel des letzteren 2 Atome Natrium kamen. Dann wurde nach völligem Vertreiben des Alkohols der Rückstand vorsichtig über freier Flamme bis auf 200° erhitzt. Zunächst ging etwas Ammoniak über und schliesslich einige Tropfen eines dicken, gelben Oeles von basischem, Ekel erregendem Geruche. Nach ganz kurzem Stehen an der Luft verschwand der Geruch, während derjenige von Ammoniak auftrat. Dabei entfärbte sich das Oel ein wenig. Das frische Destillat lieferte mit Platinchloridlösung einen flockigen, gelben Niederschlag; auch liess sich in demselben durch Nesslers Reagens Ammoniak nachweisen. Ob das Destillat Methylendiamin oder Diaethylenmethylendiamin enthalten hat, ist durch obige Versuche nicht erwiesen. Der in der Retorte befindliche und noch unverbrannte Rückstand bestand wesentlich aus benzoësaurem Natrium.

Soviel über die Versuche, aus dem Methylendibenzamid Substitutions- bezw. Zersetzungsprodukte zu erhalten. Sie bestätigen in ihrem grössten Teile die Erfahrungen, welche

Schwarz bezüglich der grossen Beständigkeit des Methylendibenzamids gemacht hat, und lassen den von ihm vorgeschlagenen Namen „Hipparaffin" sehr gerechtfertigt erscheinen.

Erfolgreicher waren dagegen die Versuche, welche zur Darstellung von Homologen des Methylendibenzamids geführt haben.

Methylen-di-nitrobenzamid.

$$CH_2 \begin{cases} NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2 \\ NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2. \end{cases}$$

Bevor ich diese Versuche näher beschreibe, will ich erwähnen, dass es gelang, ein Dinitro-Produkt des Methylendibenzamids zu erhalten, in der Weise, dass ich statt Benzonitril m-Nitrobenzonitril mit Formaldehyd und Schwefelsäure in Reaktion treten liess. Es wurde nach der oben beschriebenen Methode zur Darstellung des Methylendibenzamids verfahren und ein Produkt gewonnen, welches aus heissem Alkohol nach Zusatz von siedendem Wasser in feinen, kleinen Nädelchen krystallisierte und den Schmelzpunkt 214° (uncorr.) zeigte. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1079 g Substanz lieferten 0,2074 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.

II. 0,2275 g Substanz lieferten 33,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 749 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$CH_2(NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2)_2$		I	II
C	52,32 %	52,36 %	—
H	3,49 „	3,55 „	—
N	16,28 „	—	16,35 %
O	27,91 „	—	—
	100,00		

Das Methylen-di-nitrobenzamid zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften, die dem Methylendibenzamid und seinen Homologen zukommen. Es löst sich unverändert in kalter conc. Schwefelsäure, aus welcher es auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt, ebenso in roter rauchender Salpeter-

säure, z. T. auch in heisser conc. Salzsäure. Ziemlich leicht löslich ist es in heissem, verdünntem Alkohol und sehr leicht in Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich dagegen in Wasser, Aether und Benzol. Dieses Verhalten gegen Lösungsmittel kommt im grossen und ganzen sämtlichen von mir dargestellten und unten näher beschriebenen Körpern zu.

Homologe des Methylendibenzamids.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Homologen wurden mit dem p- und dem o-Tolunitril gemacht. Das aus p-Tolunitril nach dem eingangs erwähnten Verfahren dargestellte

Methylen-di-p-toluylamid

$$CH_2 \begin{< NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3$$

krystallisiert aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkte 217° (uncorr.). Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1626 g Substanz gaben 0,4315 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.

II. 0,1371 g Substanz gaben 11,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 754 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$CH_2(NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3)_2$		I	II
C	72,34 %	72,38 %	—
H	6,38 „	6,64 „	—
N	9,93 „	—	9,77 %
O	11,35 „	—	—
	100,00		

Das Methylen-di-p-toluylamid löst sich sehr leicht in Chloroform und in kochendem Alkohol, etwas schwerer in kalter conc. Schwefelsäure, kaltem Alkohol und Aether und Schwefelkohlenstoff und nur wenig in kochendem Aether und viel heissem Benzol. Beim Kochen mit mässig conc. Salzsäure wird das Methylen-di-p-toluylamid unter Bildung

von Formaldehyd zersetzt, und nach dem Erkalten scheidet sich p-Toluylsäure (erkennbar am Schmelzpunkte 180°) ab. Eine mit dem Methylen-di-p-toluylamid ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 Teile abs. Alkohol

bei 21° 1,02 Teile und
„ 22° 0,92 „ lösen.

Da es zweckentsprechend schien, etwaige Reaktionen der Methylen-di-toluylamide an einem wahrscheinlich leichter reagierenden Körper zu studieren, so wurde analog aus o-Tolunitril das

Methylen-di-o-toluylamid

$$CH_2 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

dargestellt. Bei der Bildung aus p-Formaldehyd und Schwefelsäure zeigte sich sehr lebhafte Reaktion, welche dadurch vermindert wurde, dass die einzelnen kleinen Portionen Säure in grösseren Zwischenräumen zugesetzt wurden. Die Ausbeute war fast quantitativ. Entgegen den bei den beiden oben beschriebenen Amiden gemachten Erfahrungen schien es nicht möglich, die Substanz aus Alkohol umzukrystallisieren. Sie löste sich vollständig nur in erwärmtem Chloroform und schied sich nach dem Erkalten augenblicklich als eine gallertartige Masse ab, welche abgepresst und getrocknet bei 199° schmolz. Die Analyse ergab, dass die Substanz noch keineswegs rein war. Endlich fand sich ein passendes Lösungsmittel in dem, bis zu einem gewissen, erfahrungsmässig bestimmbaren Grade verdünnten Alkohol in grossem Ueberschuss. Aus dieser Lösung krystallisiert das Methylen-di-o-toluylamid in kleinen, feinen, weissen Spiessen vom Schmelzpunkt 202° (uncorr.). Dass dies der reine Körper war, zeigte die folgende Analyse:

I. 0,3192 g Substanz lieferten 0,8456 g CO_2 und 0,1873 g H_2O.

II. 0,3364 g Substanz lieferten 29,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 747 mm Druck.

Berechnet für: $CH_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$		Gefunden: I	II
C	72,34 %	72,24 %	—
H	6,38 „	6,51 „	—
N	9,93 „	—	9,99 %
O	11,35 „	—	—
	100,00		

Der Körper löst sich ebenfalls in conc. Säuren, heissem, verdünntem Alkohol und Chloroform. Fast unlöslich ist er in Aether und Benzol.

Bei 13° lösen 100 Teile abs. Alkohol 2,19 Teile Substanz.

Oxydation des Methylen-di-o-toluylamids.

Dieselbe wurde in der Absicht versucht, die Dicarbonsäure

$$CH_2 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \end{cases}$$

zu gewinnen, doch ging die Oxydation weiter. — Ungefähr 3 g der Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gekocht, wobei sich ein intensiver Vanillegeruch bemerkbar machte, dann filtriert und das Filtrat eingedampft. Der angesäuerte Rückstand gab aus heissem Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 173—175°. Von diesem Rückstand wurde das Silbersalz hergestellt und analysiert. 0,4822 g der getrockneten Substanz enthielten 0,2731 g Silber, das sind 56,63 %. Nach dem Schmelzpunkt, der freilich nicht genau stimmt, ist das Oxydationsprodukt wohl sicher Phtalsäure, deren Entstehung leicht zu erklären ist (phtalsaures Silber enthält 56,84 % Ag.).

Methylen-di-α-toluylamid.

$$CH_2 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Durch Wechselwirkung von Paraformaldehyd und Schwefelsäure auf Benzylcyanid in essigsaurer Lösung wurde

ein Produkt erhalten, welches aus siedendem Alkohol in kleinen, weissen, prismatischen Nadeln warzenförmig krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 212° (uncorr.). Es löst sich in conc. Säuren, Eisessig, Chloroform und siedendem Alkohol ziemlich leicht, schwer dagegen und nur z. T. in Ligroin und Benzol.

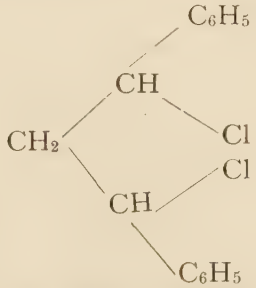
Die Analyse hatte folgendes Resultat:

I. 0,1128 g Substanz gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

II. 0,2634 g Substanz gaben 23,0 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 747 mm Druck.

	Berechnet für:		Gefunden:	
$CH_2(NH.CO.CH_2.C_6H_5)_2$			I	II
C	72,34 %		72,25 %	—
H	6,38 „		6,41 „	—
N	9,93 „		—	10,09 %
O	11,35 „		—	—
	100,00			

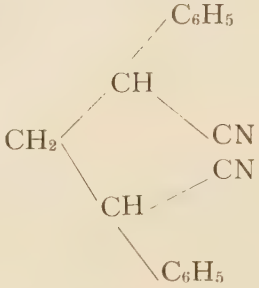
Während ich noch mit der Analyse dieses Körpers beschäftigt war, wurde ich zufällig auf einen von Weiler[1]) beschriebenen Körper aufmerksam, welchen derselbe durch Eintragen von conc. Schwefelsäure in eine Mischung von Benzylchlorid und Methylal erhalten hatte. Es entstand aus diesen drei Componenten ein Dichlorditolylmethan von der Constitution



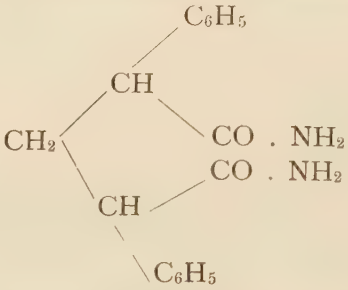
Wenn man nun statt Benzylchlorid Benzylcyanid in Reaktion treten liesse, könnte dann unter den gleichen Ver-

[1]) Ber. 7. 1188.

suchsbedingungen ein Dicyandibenzylmethan von analoger Zusammensetzung



oder durch Eintritt von Wasser in die beiden Cyanradicale ein Methylen-di-α-toluylamid von der Zusammensetzung



entstehen? Nach Weiler war die Bildung eines Körpers der ersten Art wahrscheinlich, nach Hepp und Spiess[1]) aber, die ja im Grunde genommen zur Darstellung des Methylendibenzamids dasselbe Verfahren wie Weiler angewandt hatten, liess sich ein solcher der zweiten Art erwarten. Ich versetzte deshalb nach der Weilerschen Vorschrift ein Gemisch von Benzylcyanid und Methylal unter starkem Abkühlen nach und nach mit conc. Schwefelsäure, goss die ganze Mischung in Wasser und wusch das ausgefallene Produkt mehrere Male auf dem Filter mit Wasser aus. Nach dem Trocknen wurde der Körper in heissem, verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem er in schönen Nadeln vom Fusionspunkte 206° (uncorr.) krystallisierte. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren bleibt dieser Schmelzpunkt der gleiche. Der Körper

[1]) Ber. 9. 1427.

ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer dagegen in Aether, Ligroin und Benzol. Die Elementaranalyse liess sofort erkennen, dass es sich um ein Sauerstoff haltiges Produkt, und zwar ein Methylen-di-α-toluylamid handelte:

I. 0,2115 g Substanz gaben 0,5591 g CO_2 und 0,1233 g H_2O.

II. 0,1635 g Substanz gaben 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 736 mm Druck.

	Berechnet für: $CH_2(NH.CO.CH_2.C_6H_5)_2$	Gefunden: I	II
C	72,34 %	72,05 %	—
H	6,38 „	6,46 „	—
N	9,93 „	—	9,82 %
O	11,35 „	—	—
	100,00		

Waren nun diese Körper und das vorher beschriebene Methylen-di-α-toluylamid, deren Konstitution durch die Analyse noch nicht erwiesen war, identisch oder isomer?

Die Bestimmung ihrer Löslichkeit in abs. Alkohol ergab das Resultat:

100 Teile Alkohol lösen bei 21°
0,35 Teile des Körpers vom Schmelzpunkt 212° und
0,38 „ „ „ „ „ 206°

und liess somit keinen sicheren Schluss auf eine Verschiedenheit der beiden Körper zu. Es wurde deshalb versucht, dieselben zu zersetzen und aus ihnen die betreffenden Säuren zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden beide Produkte mit conc. Salzsäure in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der in Lösung gegangene Teil mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether verdunstet war, blieb bei dem Körper vom Fusionspunkt 206° eine weisse, krystallinische Masse

Anmerkung: Wie ich nachträglich, Ber. 10, 1650 gesehen habe, hat Hepp das Methylen-di-α-toluylamid schon vor einigen Jahren beschrieben. Er nannte es Methylendiphenylacetamid und giebt seinen Schmelzpunkt bei 205° an.

zurück, welche durch den Schmelzpunkt und den charakteristischen Geruch als Phenylessigsäure erkannt wurde. Von der mit Aether behandelten Lösung des Körpers vom Fusionspunkt 212° blieb nach dem Abdunsten ebenfalls ein weisser krystallinischer Rückstand, welcher denselben charakteristischen Geruch aufwies. Von dieser Säure wurde das Silbersalz dargestellt und analysiert. 0,2462 g der getrockneten Substanz enthielten 0,1112 g Silber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5 . CH_2 . COOAg$	
Ag = 44,44 %	45,16 %

Also auch aus diesem Körper ist vermutlich Phenylessigsäure als Zersetzungsprodukt hervorgegangen, sodass wiederum eine Verschiedenheit dieser beiden Amide nicht konstatiert werden konnte. Um dieselbe, die ausser durch Schmelzpunkt und Aussehen der Substanzen durch nichts erwiesen war, vielleicht sicherer zu ermitteln, wurde die Einwirkung von Brom auf die Körper untersucht. Unter völlig gleichen Versuchsbedingungen wurden zu einem Gemisch von Brom und Wasser in zwei Kölbchen die Substanzen zugefügt, kurze Zeit geschüttelt und einen Tag lang, dem Lichte ausgesetzt, sich selbst überlassen. Es bildete sich eine feste Masse, die nach dem Abgiessen der Flüssigkeit durch längeres Stehenlassen an der Luft von dem anhaftenden Brom befreit wurde. Beide Produkte, welche sich ziemlich schwer in Alkohol lösten, wurden aus Eisessig umkrystallisiert, abgesaugt und getrocknet. Der aus dem Methylen-di-α-toluylamid vom Fusionspunkte 212° entstandene Körper schmolz bei 265°, der andere bei 228°. Die Analyse des ersteren ergab das folgende Resultat:

I. 0,0742 g Substanz gaben 0,0916 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.

II. 0,1626 g Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

III. 0,1003 g der mit Kalk geglühten Substanz enthielten 0,1260 g Bromsilber.

Berechnet für die empirische Formel $C_{17}H_{14}Br_4N_2O_2$		Gefunden: I	II	III
C	34,12 %	33,70 %	—	—
H	2,34 „	3,09 „	—	—
N	4,68 „	—	4,73 %	—
O	5,35 „	—	—	—
Br	53,51 „	—	—	53,45 %
	100,00			

Demnach ist dieser Körper ein *Tetrabromprodukt* des Methylen-di-*α*-toluylamids: $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Die Verbrennung des bei 228° schmelzenden Körpers gab nachstehendes Resultat:

I. 0,1374 g Subst. lieferten 0,2320 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

II. 0,1354 g Substanz lieferten 7,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 759 mm Druck.

III. 0,1242 g der mit Kalk geglühten Substanz enthielten 0,1070 g Bromsilber.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}Br_2N_2O_2$		Gefunden: I	II	III
C	46,36 %	46,04 %	—	—
H	3,64 „	3,97 „	—	—
N	6,37 „	—	6,27 %	—
O	7,27 „	—	—	—
Br	36,36 „	—	—	36,65 %
	100,00			

Dieser Körper ist also ein *Dibromderivat* der Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O_2$ vom Schmelzpunkt 206°.

Die Verschiedenheit der beiden Bromderivate spricht zwar sehr zu Gunsten der Annahme, dass die Ausgangskörper isomer sind, doch reichen die bisherigen Erfahrungen nicht aus, eine Ansicht über deren Konstitution zu begründen.

Versuche mit dem α- und β-Naphtonitril.

Weniger günstig als die Versuche mit den Tolunitrilen fielen diejenigen mit den Naphtonitrilen aus. Sie scheiterten z. T. wahrscheinlich daran, dass das Ausgangsmaterial nicht

vollständig rein zu erhalten war. Ausserdem wollte es mir trotz vieler Mühe nicht gelingen, die schliesslich entstandenen Körper zu reinigen.

Aus β-Naphtonitril erhielt ich einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Eisessig ziemlich glatt bei 204° schmolz. Er löst sich in Alkohol nicht so leicht, wie die beschriebenen analogen Produkte, leicht dagegen in Chloroform und heissem Eisessig. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,1977 g Substanz lieferten 0,0943 g H_2O.

II. 0,1558 g Substanz lieferten 11,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 758 mm Druck.

Berechnet für: $CH_2(NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7)_2$		Gefunden: I	II
C	77,97 %	—	—
H	5,08 „	5,30 %	—
N	7,91 „	—	8,05 %
O	9,04 „	—	—
	100,00		

Der oben nicht aufgeführte Kohlenstoffgehalt ergab sich um ca. 1 Prozent zu niedrig, weil die Substanz sehr schwer verbrennt. Der gebildete Körper ist also wahrscheinlich das

Methylen-di-β-naphtylamid

von der Constitution

$$CH_2 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \\ NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7. \end{cases}$$

α-Naphtonitril gab einen Körper, welcher aus Eisessig in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisiert und bei 255° schmilzt. Trotz des verhältnissmässig reinen Aussehens gelang es mir nicht, unter sich oder mit der berechneten Formel auch nur annähernd übereinstimmende Analysen zu erhalten. Dass der Körper ein α-Naphtylamid ist, scheint mir nach seinen Eigenschaften kaum zweifelhaft zu sein, indessen vermag ich diese Ansicht durch keine Analyse zu beweisen.

Versuch mit Phenylzimmtsäurenitril.

Völlig resultatlos verlief ein Versuch, aus dem von V. Meyer[1]) dargestellten Phenylzimmtsäurenitril einen Körper der beschriebenen Art zu erhalten. Bei allen Versuchen, die ich z. T. nach dem Heppschen, z. T. nach dem von mir beschriebenen Verfahren anstellte, wurde nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Worauf diese grosse Indifferenz des Phenylzimmtsäurenitrils beruht, lässt sich bislang nicht erklären.

Homologe des Methylendibenzamids aus 2 Nitrilen.

Im Anschluss an obige Untersuchungen war die Beantwortung der Frage nicht ohne Interesse, was für ein Körper entstehen würde, wenn man gleichzeitig zwei verschiedene Nitrile der Einwirkung von Methylal und Schwefelsäure unterwürfe. Ich erwartete, ein Produkt zu erhalten, welches durch Condensation von je einer Molekel der beiden Nitrile und Formaldehyd gebildet war. Der Erfolg bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme.

Methylen-di-benz-o-toluylamid.

$$CH_2 \begin{cases} NH \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \\ NH \,.\, CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{cases}$$

Aus Benzonitril, o-Tolunitril, Methylal und Schwefelsäure wurde nach Weilerschem Verfahren ein Körper gewonnen, der aus Alkohol in sehr feinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen krystallisiert und bei 188° (uncorr.) schmilzt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0,2225 g Substanz gaben 0,5839 g CO_2 und 0,1207 g H_2O.

II. 0,2020 g Substanz gaben 18,0 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 757 mm Druck.

[1]) Ber. 21, 355, Anm.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$CH_2 <$	$NH . CO . C_6H_5$ / $NH . CO . C_6H_4 . CH_3$	I	II
C	71,64 %	71,55 %	—
H	5,97 „	6,02 „	—
N	10,45 „	—	10,53 %
O	11,94 „	—	—
	100,00		

Der Körper ist in siedendem Alkohol und Eisessig verhältnissmässig leicht, in Aether und Benzol nahezu unlöslich.

Methylen-di-benz-α-toluylamid.

$$CH_2 \begin{< NH . CO . C_6H_5 \\ NH . CO . CH_2 . C_6H_5 \end{<}$$

Dasselbe Verhalten gegen genannte Lösungsmittel zeigt ein auf dieselbe Weise aus Benzonitril, Benzylcyanid, Methylal und Schwefelsäure dargestellter Körper. Er krystallisiert aus siedendem Alkohol in ganz feinen, rosettenförmig angeordneten, seidenartig glänzenden Fädchen vom Schmelzpunkt 170° (uncorr.). Das Resultat der Analyse war folgendes:

I. 0,1388 g Substanz gaben 0,3649 g CO_2 u. 0,0786 g H_2O.

II. 0,1600 g Substanz gaben 14,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$CH_2 <$	$NH . CO . C_6H_5$ / $NH . CO . CH_2 . C_6H_5$	I	II
C	71,64 %	71,70 %	—
H	5,97 „	6,26 „	—
N	10,45 „	—	10,49 %
O	11,94 „	—	
	100,00		

Die obigen Versuche haben ergeben, dass die Homologen des Methylendibenzamids nicht so indifferent wie selbiges, aber sonst demselben sehr ähnlich sind. Bemerkenswerth ist die Isomerie der beiden bei 212° und 206° schmelzenden Methylen-di-*α*-toluylamide, deren Erklärung freilich noch nicht gegeben ist. Hervorgehoben sei, dass bei Anwendung gleicher Molekeln verschiedener Nitrile sich glatt Homologe des Methylendibenzamids mit 2 verschiedenen Säureradikalen bilden.

Herrn Professor *Dr. Ernst von Meyer,* auf dessen gütige Veranlassung und in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für das mir jederzeit in reichstem Maasse erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Vita.

Verfasser, am 27. September 1867 zu Bonn am Rhein geboren und der evangelisch-lutherischen Konfession angehörig, besuchte das Kgl. Gymnasium zu Wilhelmshaven und das Mariengymnasium zu Jever, verliess letzteres Michaeli 1887 mit dem Zeugnisse der Reife und studierte darauf 5 Semester in Berlin und eben so lange in Leipzig Chemie, Physik und Botanik.